

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-191515

(43)Date of publication of application : 21.08.1987

(51)Int.Cl.

D01F 9/14

D01F 11/10

D06M 15/643

(21)Application number : 61-027941

(71)Applicant : TOA NENRYO KOGYO KK

(22)Date of filing : 13.02.1986

(72)Inventor : KOMINE KIKUJI

NAITO TSUTOMU

KURODA HIROYUKI

## (54) PRODUCTION OF CARBON FIBER AND GRAPHITE FIBER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the breakage of fiber bundle during infusibilization process and to increase the rate of production, by doubling spun pitch fibers, applying a heat-resistant lubricant to the yarn, infusibilizing under a specific condition and carbonizing or graphitizing the product.

CONSTITUTION: Pitch fibers produced by spinning a carbonaceous pitch are doubled and applied with a heat-resistant lubricant. The obtained fiber bundle is continuously passed through a strongly oxidizing gas atmosphere to effect the 1st stage infusibilization. The infusibilization temperature is set to remarkably lower than the softening point of the pitch and the infusibilization can be carried out at high rate of reaction while preventing the fusion of fibers and formation of voids during infusibilization process. The end-brakage and generation of fluffing can be decreased by this process. The obtained yarn is passed through a weakly oxidizing gas atmosphere and subjected to the 2nd stage infusibilization at a high temperature for a short time.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-191515

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)8月21日

D 01 F 9/14

C-6791-4L

D 06 M 11/10  
15/643

6768-4L 審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法

⑯ 特 願 昭61-27941

⑰ 出 願 昭61(1986)2月13日

⑱ 発 明 者 小 峰 喜 久 治 所沢市中新井4丁目985番地の460  
⑲ 発 明 者 内 藤 勉 埼玉県入間郡鶴ヶ島町脚折4-4-30  
⑳ 発 明 者 黒 田 博 之 大宮市島町433番地の14  
㉑ 出 願 人 東亜燃料工業株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号  
㉒ 代 理 人 弁理士 滝田 清輝 外1名

#### 明細書

##### 1. 発明の名称

炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法

##### 2. 特許請求の範囲

1) 炭素質ピッチを紡糸して得たピッチ繊維を不融化した後、次いで炭化又は黒鉛化する炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法において、紡糸されたピッチ繊維を合糸して耐熱性油剤を付与した後、強酸化性ガス雰囲気中に連続的に繊維束を線状で通して第1段目の不融化を行い、次いで弱酸化性ガス雰囲気中を連続的に通して第2段目の不融化を行い、その後、不活性ガス雰囲気下で、炭化又は黒鉛化を行うことを特徴とする炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

2) 合糸前のピッチ繊維のフィラメント数が50～1,000フィラメントであり、合糸後のピッチ繊維のフィラメント数が200～50,000フィラメントであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

3) 所定のフィラメント数を有する合糸したピッチ繊維が、紡糸したピッチ繊維を一旦複数のボビンに巻き取った後、これらを解舒して合糸することにより得られることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

4) 所定のフィラメント数を有する合糸したピッチ繊維が、紡糸されたピッチ繊維を集束後気流で引き取りケンス状に集積容器の中に集積した後、解舒しつつ合糸することにより得られることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

5) 所定のフィラメント数を有する合糸したピッチ繊維が、複数の紡糸機の紡糸口金から紡糸したピッチ繊維を、紡糸しながら連続的に合糸することにより得られることを特徴とする炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

6) 第1次の不融化処理が実施される所定のフィラメント数を有する合糸したピッチ繊維が、一度合糸したピッチ繊維を再解舒して、再合糸を行う

## 特開昭62-191515 (2)

ことにより得られることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

7) 合糸時のトラバースを5～100mm/(ポビン1回転)とすることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

8) 合糸時、1m当り0.1～20回の撻りがかかることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

9) 合糸したビッチ繊維に付与する耐熱性油剤が、非イオン系界面活性剤を減圧蒸留して得た沸点600℃以下の留出物を乳化剤とし、25℃で10～1,000cstのアルキルフェニルポリシロキサンを乳化したものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

10) 第1段目の不融化を行う強酸化性雰囲気を形成するガスが、酸素又は酸素を50%以上含む酸素と空気の混合ガスであることを特徴とする特

許請求の範囲第1項に記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

11) 第1段目の不融化を行う強酸化性雰囲気を形成するガスが、ハロゲン、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、オゾンを含んだ空気及び酸素ガスの中から選択された何れか又はこれらの混合ガスであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

12) 第1段目の不融化処理を50～250℃の温度範囲で行うことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

13) 第2段目の不融化処理を250～400℃の温度範囲で行うことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

14) 第1段目の不融化と第2段目の不融化の間で集束油剤をつけることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

15) 不融化の雰囲気ガスを0.1～5回/分の

3

割合で流通置換することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

16) 不融化の雰囲気を、風速が0.1～10m/秒の速度となるように強制通気することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

17) 不融化を、繊維に張力をかけて行うことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

18) 炭素質ビッチが、光学的異方性炭素質ビッチが約95%以上の光学的異方性相を含有し、且つ軟化点が230～320℃の光学的異方性ビッチであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、炭素質ビッチ繊維から炭素繊維及び黒鉛繊維を製造する方法に関する。更に詳しくは、本発明は光学的異方性炭素質ビッチを紡糸し、不

4

融化、炭化、黒鉛化を行い、ロングフィラメントの炭素繊維及び黒鉛繊維を得るための、ビッチ繊維の焼成方法に関する。

#### (従来の技術)

従来、自動車、航空機その他の各種分野に係る広範な技術分野において、軽量、高強度、高弾性等の性質を有する高性能素材の開発が要望されており、係る観点から炭素繊維或いは成型炭素材料が注目されている。特に、炭素質ビッチから炭素繊維を製造する方法は、安価で高性能の炭素繊維を製造し得る方法として重要視されている。

しかしながら、従来の技術によっては、ビッチ繊維の引っ張り強度が約0.01GPaと小さい上、脆いためにその取扱が難しく、高性能製品を得るのに必要なロングフィラメント状の炭素繊維を得ることは極めて困難であった。

ビッチ繊維からロングフィラメント状の炭素繊維を製造する方法として、従来、紡糸した糸を金網のカゴの中に落として堆積せしめ、これを金網ごと不融化し、更に700℃以上で第1次の熱処

5

—98—

6

## 特開昭62-191515(3)

理を行い、糸条の引っ張り強度が0.2GPa以上の強度となるようにした上で、該カゴから引き上げて巻き取った後、若しくは巻き取りつつ1,500℃程度の温度で炭化して、炭素繊維を得る方法が提案されている。(特公昭51-12740号)。しかしながらこの方法では、糸を堆積せしめた場合に、誤れ又は撓りがかかる傾向があり、又糸の屈曲ができやすいため、炭素繊維にした時に凹凸が著しく、外観の悪い糸となる上、屈曲部の強度が著しく低下するために糸切れが頻発し高品質の糸ができ難いという欠点があった。かかる欠点は、糸を堆積せしめる場合の湾曲率を大きくしても本質的に改善することのできるものではなかった。

一方、特公昭53-414248号公報には、メソフェーズピッチを溶融紡糸し、ボビンに一度巻き取りこのうちの一部の糸条を金網皿に置いて250～500℃の酸化性雰囲気中で酸化して糸の強度を増加せしめ、糸扱いを容易にできるようにしてから加工する方法が開示されている。しかし

ながらこの方法は400～500℃の温度域の酸化雰囲気で行うものであり、酸化を高温度で行い過ぎるために最終製品である炭素繊維の糸の強度が低下する上、一度巻き取った糸の一部ずつを取り出しながら酸化して行くので生産効率が悪いという欠点があった。

特開昭60-81320号及び特開昭60-21911号明細書には、ボビン巻のまま不融化して一定温度以下の非酸化性雰囲気中で第1次の熱処理(予備炭化)を行う方法が開示されている。しかしながら、これらの方法においてはボビン上のピッチ繊維の巻厚が厚くなると、不融化中又は予備炭化中の通気性が不十分であるためフィラメント間の融着や膠着が起こり易く、予備炭化後、ボビン上の糸巻の解紬(巻戻)が困難になり、巻戻しに際し糸の毛羽が発生し易く、炭素繊維又は黒鉛繊維にした時の商品価値を著しく低下させるという欠点がある。

又、通気性が不十分のため、不融化のパラツキが大きくなり、炭素繊維又は黒鉛繊維にした時の

7

強度のパラツキが極めて大きくなるという欠点があった。

これらの欠点は、特開昭60-173121号公報に開示された通気性ボビンを使用する方法によって大幅に改善されたが、尚生産効率が十分でなく、更に改善が求められていた。

特開昭55-128020号公報には、溶融紡糸後にゴデットローラーで延伸した糸を、不融化用の熱風炉に0.15m/分の糸速度で連続的に通し、続いて炭化炉へも連続的に通して炭素繊維を得る方法が開示されている。しかしながら、この方法は均一に不融化ができず物性のパラツキは小さく、且つ炭素繊維にした時に外観の良いものが得られる一方、不融化処理温度の上昇に伴って繊維束を集束している油剤が分解するため、集束が乱れ、このため繊維束が不融化中に切断し易く壊棄が困難であるという欠点があった。

一方、生産効率を上げるために、不融化時の雰囲気ガスとして0.1～10%のNO<sub>2</sub>を含む空気を使用したり(特公昭48-42696号公報

8

)、塩素と酸素の混合ガスを使用(特開昭49-75828号公報)して不融化速度を速める方法が知られている。

これらは、不融化速度を速める点では有利であるが、繊維束を連続的に線状で通して不融化する際に繊維束の切断がおこる等の欠点があった上、高温で処理する際に反応が暴走し、爆発、燃焼が起こり易いという欠点があったことに加え、高温下で、強酸化性のガスを取り扱うため装置が腐蝕し易く、装置の寿命が短いという欠点があった。  
(発明が解決しようとする問題点)

そこで、不融化処理中、繊維束の集束の乱れによる繊維束の切断がなく、又迅速に不融化して時間当りの製品生産量を大きくすること、及び得られた糸の外観が良い上取扱に毛羽立ちが少なく高強度、高弾性で糸の強度ムラのない高品質のピッチ糸炭素繊維のロングフィラメントを容易に製造する方法が切望されてきた。

従って本発明の主たる目的は、外観が良く、高強度、高弾性率の高品質ピッチ系ロングフィラ

特開昭62-191515 (4)

ント炭素繊維又は黒鉛繊維を効率良く製造する方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、炭素繊維又は黒鉛繊維を製造する際の不融化を迅速に行うための方法を提供することにある。

#### 《問題を解決するための手段》

本発明のかかる諸目的は、炭素質ピッチを紡糸して得たピッチ繊維を不融化した後、次いで炭化又は黒鉛化する炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法において、紡糸されたピッチ繊維を合糸して耐熱性油剤を付与した後、強酸化性ガス雰囲気中へ繊維束を線状で連続的に通して第1段目の不融化を行い、次いで弱酸化性ガス雰囲気中を連続的に通して第2段目の不融化を行い、その後、不活性ガス雰囲気下で、炭化又は黒鉛化を行うことを特徴とする炭素繊維及び黒鉛繊維の製造方法によって達成された。

#### a) 炭素質ピッチ

本発明に用いる炭素質ピッチは、特に限定されるものではなく、石炭を乾溜して得られるコール

タールピッチ、石炭液化物等の石炭系ピッチ、ナフタ分留タールピッチ、接触分留タールピッチ、常圧蒸留残渣、減圧蒸留残渣等の石油系ピッチ、合成樹脂を分解して得られる合成ピッチ等の各種のピッチ及びこれらのピッチを水素、水素供与物で水素化したもの、熱処理、溶剤抽出等で改質したものも用いることができる。

本発明の炭素質ピッチは、等方性ピッチであっても光学的異方性ピッチであっても良く、ネオメソフェース、プリメソフェースと言われるピッチについても適用できるが、その軟化点は約230℃〜約320℃であることが好ましく、特に、下記に述べる光学的異方性ピッチが好ましい。

#### b-1) 光学的異方性炭素質ピッチ

本発明で使用する光学的異方性炭素質ピッチとは、常温で固化したピッチ塊の断面を研磨し、反射型偏光顕微鏡で直交ニコルを回転して光輝が認められるピッチ、即ち実質的に光学的異方性であるピッチが大部分であるピッチを意味し、光輝が認められず光学的等方性であるピッチについては、

1 1

本明細書では光学的等方性炭素質ピッチと呼称する。従って、本明細書における光学的異方性炭素質ピッチには、純粋な光学的異方性炭素質ピッチのみならず、光学的異方性相の中に光学的等方性相が球状又は不定形の島状に包含されている場合も含まれる。

又、実質的に光学的異方性である場合とは、光学的異方性炭素質ピッチと光学的等方性炭素質ピッチが混在するが、光学的等方性ピッチの量が少ないために上記偏光顕微鏡によっては光学的等方性相（以下IPとする）を観測することができず、光学的異方性相（以下APとする）のみが観測される場合である。因に、一般には、APとIPの間に明確な境界が観察される。

本明細書におけるAPは、所謂「メソ相」と同様と考えられるが、「メソ相」にはキノリン又はビリジンを実質上不溶のものと、キノリン又はビリジんに溶解する成分を多く含むものとの2種類があり、本明細書でいうAPは主として後者の「メソ相」である。

1 3

1 2

上記AP相及びIP相は光学的性質のみならず粘度においても大きく異なるために、一般に、両者が混在するピッチを紡糸することは糸切れの原因や糸の太さムラとなるので好ましくない。このことは、光学的等方性ピッチが紡糸に好ましくない異物を含まない場合であっても、IP相がAP相の中に均一に分散していない場合には特に悪い結果をもたらすことを意味する。従って、本発明で使用する光学的異方性ピッチには実質的な均質性が要求される。このような均質な光学的異方性ピッチは、IP含有率が20%以下であって、反射型顕微鏡観察でピッチの断面に粒径1μm以上の固形粒子を検出できない上、溶融紡糸温度で揮発物による発泡が実質上ないものである。

本発明においては、APとIPの定量は、偏光顕微鏡直交ニコル下で観察し、写真撮影してAP又はIP部分の占める面積率を測定して行うが、この面積率は統計上実質的に体積%を表す。しかしながら、APとIPの比重差は0.05程度であり小さいので、近似的には体積%と重量%とは

—100—

1 4

特開昭62-191515(5)

等しいとして取り扱うことができる。

本発明で使用する光学的異方性ピッチはその軟化点は低いことが好ましい。ここに、ピッチの軟化点とはピッチの固相と液相間の転移温度であり、差動走査型熱量計によってピッチの溶解又は凝固する際の潜熱の吸収又は放出ピーク温度から求めることができる。この方法によって測定した軟化点は、リングアンドボール法、微量融点法等の他の測定方法によって得られる温度と、 $\pm 10^\circ\text{C}$ の範囲で一致する。

本発明における訪糸には、通常の訪糸技術を使用することができる。一般に溶融訪糸に適する訪糸温度は、訪糸する物質の軟化点より $60 \sim 100^\circ\text{C}$ で高い温度である。一方、本発明で使用する光学的異方性ピッチは $380^\circ\text{C}$ 以上では熱分解重合がおこり分解ガスが発生したり、不融解物が生ずる場合がある。従って、本発明で使用する光学的異方性ピッチの軟化点は $320^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましく、後述の不融化处理工程の上からは $230^\circ\text{C}$ 以上であることが好ましい。

15

度の大きいAPを成長熟成させつつ沈積し、これを上層の密度が小さくIPが多い部分より分離して取り出す方法であり、この方法の詳細は特開昭57-119984号明細書に記載されている。

本発明で使用する光学的異方性ピッチの更に好ましい製造方法は、特開昭58-180585号明細書に記載されている如く、APを適度に含み、未だ過度に重質化されていない炭素質ピッチを溶融状態のまま遠心分離操作にかけ、迅速にAP部分を沈降せしめる方法である。この方法によれば、AP相は合体成長しつつ下層（遠心力方向の層）に集積しAPが約80%以上の連続層を成し、その中に僅かにIPを晶状又は微小な球状体で分散している形態のピッチが下層となり、一方上層はIPが大部分で、その中にAPが微小な球状体で分散している形態のピッチとなる。この場合、両層の境界が明確であり、下層のみを上層から分離して取り出すことができ、容易にAP含有率が大きく訪糸しやすい光学的異方性ピッチを製造することができる。この方法によれば、AP含有率が

17

#### b-2) 光学的異方性ピッチの製造方法

本発明で使用する光学的異方性ピッチはいかなる製法を用いて製造してもよいが、ピッチ製造用の一般的原料である重質炭化水素油、タール、市販ピッチ等を反応槽で $380 \sim 500^\circ\text{C}$ の温度にて攪拌し、不活性ガスで脱気しながら十分に熱分解重合して、残渣ピッチの光学的異方性相（以下APと略す）を高める従来の方法を使用することができる。しかしながら、この方法によってAPが80%（偏光顕微鏡で測定）以上のものを製造した場合には、熱分解重合反応が進み過ぎ、キノリン不溶分が70重量%以上と大きくなり軟化点も $330^\circ\text{C}$ 以上となる場合もあるのみならず、光学的等方性相（以下IPと略す）も微小球状の分散状態とはなにくく必ずしも好ましい方法とは言えない。

従って、本発明で使用する光学的異方性ピッチの好ましい製造方法は、熱分解重合反応を半ばで打ち切ってその重合物を $350 \sim 400^\circ\text{C}$ の範囲の温度で保持して実質的に静置し、下層に密

16

95%以上で軟化点が $230 \sim 320^\circ\text{C}$ の炭素質ピッチを短時間に、経済的に得ることができる。このような光学的異方性炭素質ピッチは、溶融訪糸加工特性において優れ、その均質性と高い配向性のために、それを訪糸して得られた炭素繊維及び黒鉛繊維の引張強度並びに弾性率は極めて優れたものとなる。

#### c) 繊維の製造

##### 1) 訪糸

前記のような、AP含有率が高くその軟化点の低いピッチは、公知の方法によって訪糸することができる。このような方法は、例えば、直径 $0.1 \text{ mm} \sim 0.5 \text{ mm}$ の訪糸口を1～1,000ヶ有する訪糸口金を下方に有する金属製訪糸容器にピッチを張り込み、不活性ガス雰囲気下で $280 \sim 370^\circ\text{C}$ の間の一定の温度にピッチを保持し溶融状態に保って、不活性ガスの圧力を数百mmHgに上昇せしめて口金から溶融ピッチを押し出し、温度及び雰囲気制御しつつ流下したピッチ繊維を、高速で回転するポビンに巻き取るものである。

18

特開昭62-191515(6)

又、訪糸口金から訪糸したビッチ繊維を集束させて気流で引取りつつ下方の集束ケースの中にケンス状に集束する方法を採用することもできる。この場合、訪糸容器へのビッチの供給を、予め溶融したビッチやギアポンプ等により加圧供給することによって連続的に訪糸することが可能である。更に、上記方法において、口金の近傍で、一定の温度に制御され高速で下降するガスを用いてビッチ繊維を延伸しつつ引取り、下方のベルトコンベア上に長繊維を作る方法も用いることができる。

更に、隔壁に訪糸口金を有する円筒状の訪糸容器を高速で回転させ、これに溶融ビッチを連続的に供給し、円筒訪糸器の隔壁より遠心力によってビッチを押し出し、回転の作用によって延伸されるビッチ繊維を集束するような訪糸方法を採用することもできる。

本発明は、いずれの訪糸方法をとったものであるとも、一度ボビンに巻き取ったものについて適用できる。

本発明においては、溶融訪糸したビッチ繊維は

エアサッカーを通して集束しつつオイリングローラーに導き集束剤（油剤）を付けて更に集束する。この場合の集束剤としては、例えば水、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類又は粘度3～300cst(25℃)のジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等を、低沸点のシリコン油（ポリシロキサン）又はパラフィン油等の溶剤で希釈したもの、又は乳化剤を入れて水に分散させたもの；同様にグラファイト又はポリエチレングリコールやヒンダードエステル類を分散させたもの；界面活性剤を水で希釈したもの；その他通常の繊維、例えばポリエステル繊維に使用される各種油剤の内ビッチ繊維をおかさないものを使用することができる。集束剤の繊維への付着量は、通常0.01～10重量%であるが、特に、0.05～5重量%であることが好ましい。

本発明においては、ボビンに巻いた状態から均一な解舒を行うために、訪糸時のトラバースは2

19

～100mm/(ボビン1回転当り)のような大きなトラバースをかけて巻き取り、巻厚は1～100mm、好ましくは5～50mmとすることが有効である。トラバースは、ビッチ繊維のボビンからの解舒性を考慮すれば、5～20mm/(ボビン1回転当り)程度が好ましい。

## II) ビッチ繊維の合糸

本発明においては、繊維束の強度を強くし、不融化時に不融化炉へ連続して安定に運来するために、不融化に先立ちビッチ繊維の合糸を行う。

溶融訪糸機1台(1訪糸口金)から訪糸されるビッチ繊維のフィラメント数は溶融訪糸のため限界があり、通常は1～2,000であり、好ましくは50～1,000フィラメントである。

本発明では、溶融訪糸で得られるビッチ繊維束を2～20本用いて、200～50,000、好ましくは500～5,000フィラメントに合糸する。

合糸は、訪糸されたビッチ繊維を一旦複数のボビンに巻き取った後、同時に解舒し、繊維束を1

20

つに合束し、1つのボビンに巻き取ることによって行われる。

合糸時のトラバースはボビン1回転当たり5～100mmであることが好ましい。ボビンからの解舒性を良くするためには、トラバースを大きくする方が良いが、大き過ぎると糸が損傷し易いので好ましくない。

ケンス状に落としたビッチ繊維を複数のカゴ又はケースから引き上げて合糸しても良い。

合糸は、ボビンからの解舒のみでなく、複数の訪糸機又は訪糸口金から同時に訪糸されたビッチ繊維を集束し合糸することも可能である。

合糸は一度に2～20本合糸しても良いが、2～10本を1回目に合糸し、これらを更に2～10本再合糸する方法も用いられる。

合糸性を上げ、不融化中の集束性を上げるため、合糸する段階で必要に応じて、0.1～30回/m好ましくは1～5回/mの撚りが加えられる。

本発明では、繊維束の集束性を上げ、且つ、不融化時に不融化炉へ安定に運来するために、合糸

21

—102—

22

特開昭62-191515(7)

の際、耐熱性の油剤を付与する。耐熱性の油剤は、作業性、環境面、製造コストの面から、水エマルジョン系が特に好ましい。

このような水エマルジョン系の油剤としては、例えば、非イオン系界面活性剤を減圧蒸留して得た沸点600℃以下（大気圧換算）の留出物を乳化剤とし、25℃で10～1000cstの粘度を有するアルキルフェニルポリシロキサンを乳化したものを挙げることができる。

非イオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステルが用いられる。

アルキルフェニルポリシロキサンとしては、その成分としてフェニル基を5～80モル%含むものが好ましく、特に10～50モル%含むものが好ましい。

又、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基が好ましい。同一の分子に2種以上のアルキル基を有していても良い。

この組合せのものは、水エマルジョン系油剤を

作ることができ、不融化中、油剤の分解、劣化が著しく少なく、繊維束の集束も良好で、不融化中の繊維束の切断が無い上、毛羽立ちも少なく、線状で連続的に不融化炉を通すことができる。

非イオン系界面活性剤を蒸留せずそのまま乳化剤とし、アルキルフェニルポリシロキサンを乳化したものを用いると、不融化中、繊維束を集束している油剤が分解劣化し、集束が乱れ、このため繊維束の切断が起こり易く、糸扱いが困難になる。又、ジメチルポリシロキサン、脂肪酸エステル油、鉱油等は、通常の界面活性剤で乳化できるが、アルキルフェニルポリシロキサンを使用した時に比べ、不融化中、更に酷い油剤の分解劣化、繊維束の膠着が起こり一層糸扱いが困難になる。

一方、ジメチルポリシロキサン等を蒸留した非イオン系界面活性剤で乳化しようとしても、乳化が困難で水エマルジョン系油剤として使用できない。

油剤の耐熱性を更に高めるために油剤中にアミン類、有機セレン化合物、フェノール類等の酸化

23

防止剤を添加しても良い。

これらの酸化防止剤としては、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、ジラウリルセレナイド、フェノチアジン、鉄オクトレート等が使用される。

油剤の付与は、ローラー接触、スプレー等何れの方式でつけても良い。

これら油剤の繊維への付着量は、0.01～10重量%、好ましくは0.05～5重量%である。

合糸後の巻厚は、任意に設定できるが、作業性、操業性の面から10～100mmで行う。

合糸は、不融化炉に進入する前に行っても良いが、合糸しながら不融化を行っても良い。

### iii) ビッチ繊維の不融化

本発明では、繊維束強度を高めるため合糸し、且つ、耐熱性油剤を付与することにより、不融化中の繊維束の集束性を改良した上で強酸化性ガス雰囲気中に線状で通して第1段目の不融化を行い、次いで弱酸化性ガス雰囲気中に連続的に線状で通して第2段目の不融化（2段階不融化）を行う。

第1段目の不融化は、ビッチの軟化点より約1

24

00～200℃で低い温度から開始し、ビッチの軟化点を徐々に上げ、その軟化点が300℃以上、好ましくは400℃以上になるように行う。通常第1段目の不融化は、250℃以下で行うが、好ましくは50～250℃の間で行う。この中で好ましい態様の1つは、50℃から徐々に昇温し、250℃以下で反応を終える方法である。

第1段目の不融化は、反応速度を上げ時間当りの生産量を上げるため強酸化性ガスを使用して行うが、この処理は、50～250℃の範囲で行い、又繊維束を線状で連続的に通すので、不融化中反応熱の蓄積による繊維の融着や、暴走反応による燃焼、爆発の恐れがなく、安定した運転が可能となる。低温で行うので集束剤として使われている油剤の熱分解、劣化により繊維束の集束の乱れを最小にし、又、装置の酸化劣化や腐食を少なくすることができ、装置の寿命も長くすることができる。

本発明で使用する強酸化性ガスとしては、ハロゲン、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、オゾン等を含ん

25

26



特開昭62-191515(8)

だ空気、酸素と空気の混合ガス及び酸素ガス等を挙げることができる。含有せしめるハロゲン、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、オゾン等の濃度は0.1～50%、好ましくは0.5～10%である。酸素と空気を混合する場合は酸素濃度を50%以上とすることが好ましく、特に酸素ガスを使用することが好ましい。本発明の第1段目の不融化の昇温速度は、好ましくは1～50℃/分であり、不融化時間は約10～60分である。

本発明における第2段目の不融化は、すでにピッチ繊維の軟化点が300℃以上になっているので、温度250～400℃の弱酸化性ガス雰囲気（炭酸ガス）に繊維束を線状で連続的に通して実施される。第1段目の不融化が終わる時に、ピッチの軟化点が既に高くなっているため、第2段目の不融化処理は、高温で短時間通して行っても良く、250℃から徐々（じょじょ）に昇温しながら行っても良い。

第2段目の不融化は弱酸化性ガス中で行うので、酸素等の強酸化性ガスで行う時に生じられる暴走反応による反応熱の著しい蓄熱に起因する爆発、

燃焼、或いは繊維束の切断等がおこることなく、反応のコントロールは容易である。又、不融化速度が強酸化性ガスを使う場合に比べて遅いので、不融化度のバラツキを小さくすることができ、均一な性状の炭素繊維を得ることができる。

本発明で使用する弱酸化性ガスとしては、空気、空気と窒素の混合ガス、空気と不活性ガスの混合ガス等が挙げられる。

このように不融化処理を2段階に分割することにより、糸切れや毛羽の発生を低減することができる上、全不融化時間を短縮することができる。

不融化に際しては、雰囲気と同じ種類の新鮮なガスを毎分0.1～5回の割合で流通置換し、古いガスを排出することが好ましい。1部をリサイクルし、或いは精製して再使用することもできる。

不融化時の雰囲気は、ファンによって強制的に攪拌することが好ましく、その風速は0.1～10m/秒、好ましくは0.5～5m/秒である。このような強制攪拌は、繊維束内へのガスの浸透を推進し、不融化炉内の温度分布をなくして焼成

27

を均一にする効果がある。

不融化処理時、張力をかけずに行うこともできるが、通常は不融化炉内での繊維束のたるみによる炉底、炉壁をこすることにより生ずる引きずり傷の発生防止、及び、外観が良く、且つ、引張強度、引張弾性率等の炭素繊維物性の向上のために1フィラメント当たり0.001～0.2gの張力をかけながら不融化を行うことが好ましい。

第1段目の不融化を行う不融化炉の出口と第2段目の不融化を行う不融化炉の入口の中間で、繊維束の集束性を上げる目的で、油剤を付与することもできる。又、第2段目の不融化炉を出た所で、その後の繊維束の糸裂性を向上する目的で油剤を付与することもできる。この場合の油剤としては、合糸の時に用いたものと同じものを用いることができる。

#### iv) 熱処理工程

次に、この不融性となった本発明の炭素質ピッチ繊維を化学的に不活性なアルゴン又は窒素ガス等の雰囲気中で500～1,000℃で昇温し、

28

初期の炭化を行うことによって予備炭化繊維を得る。次いで1,000～2,000℃の範囲の温度で昇温して炭化することによって炭素繊維が得られ、2,000～3,000℃の範囲内の温度で昇温して黒鉛化処理を進めることによって、所謂黒鉛繊維が得られる。

本発明においては、この炭化及び黒鉛化の方法の詳細について特に限定するものではなく、公知の方法を用いることができる。

#### 《発明の効果》

本発明は、炭素質ピッチ繊維を合糸して繊維束の強度を増し、更に耐熱性油剤を付与してから繊維束を線状で連続的に不融化を行うので不融化中の繊維束の切断がなく、又合糸してから行うので糸強度が大きい上に通気性が良くなり、生産速度が速くできる。

第1段目の不融化はピッチの軟化点より著しく低い低温で強酸化性ガスを使用して行うので、不融化中の融着もなく反応速度を著しく速くでき、又、温度をあまり上げないので、反応によって発

29

—104—

30

特開昭62-191515(9)

生するガスによるボイドが生ずることもなく、糸切れや毛羽の発生が低減される上、装置の寿命を長くすることができる。第2段目の不融化は高温の弱酸性ガス雰囲気で行うので、全不融化に要する時間が短く、時間当りの生産量を著しく大きくすることができる。

本発明は、繊維束を連続して線状で不融化炉を通す方式であるので外観の良い繊維が得られるばかりでなく、不融化のむらがなく、均一な繊維を得ることができる。

特に、光学的異方性の炭素質ピッチを用いた場合には、高強度、高弾性率の炭素繊維又は黒鉛繊維を得ることができる。

又、炭化、黒鉛化も連続にできるので設備の連続化が可能となると共に、外観が良く、均一な引張強度、引張弾性率等の炭素繊維物性の高い炭素繊維、又は黒鉛繊維を得ることができる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

3 1

糸ガス圧で押し出して紡糸した。

紡糸したピッチ繊維は、ノズル下部に設けた高速で回転する直径210mm、幅200mmのステンレス鋼製の金網ボビンに巻き取り、約500m/分の巻き取り速度で10分間紡糸した。ボビン1回転当たりのトラバースのピッチは10mm/1回転であった。紡糸の間の糸切れはなかった。この際紡糸した糸はエアータッカーで略集束してオイリングローラーに導き、糸に対して約0.5重量%の割合で集束用油剤を供給した。油剤としては、25℃における粘度が14cstのジメチルシリコン油を使用した。

ピッチ繊維を巻いたボビン6個を、解舒合糸し、3.000フィラメントとしてステンレス製ボビンに巻取トラバースピッチを20mm/1回転で巻取った。

合糸時に25℃で40cstのメチルフェニルポリシロキサン（フェニル含有量45モル%）を、非イオン界面活性剤である数平均分子量1,000のポリオキシエチレンアルキルエーテルを減圧

3 3

#### 実施例1.

光学的異方性を約55%含有し、軟化点が232℃である炭素質ピッチを前駆体ピッチとして使用した。この前駆体ピッチは、キノリン不溶分を16.1重量%、灰分0.26重量%を含有しており、370℃における粘度は2.8ポイズを示した。このピッチを内容積20ℓの溶融タンク中で溶融し、370℃に制御して、ローター内有効容積200mℓの円筒型連続遠心分離装置へ20mℓ/分の流量で送り、ローター温度を370℃に制御しつつ、遠心力を30,000GでAP排出口より光学的異方性相の多いピッチ（Aピッチ）、IP排出口より光学的等方性の多いピッチ（Iピッチ）を連続して抜き出した。

得られた光学的異方性ピッチは、光学的異方性相を98%含み、軟化点は265℃、キノリン不溶分は29.5%であった。

得られた光学的異方性ピッチを500穴の紡糸口金を有する溶融紡糸機（ノズル孔径：直径0.3mm）に通し、355℃で200mmHgの窒

3 2

素留して得た沸点600℃（大気圧換算沸点）までの留出物を乳化剤として乳化した水エマルジョン系油剤を使用した。水エマルジョン系の油剤の濃度は0.5%であり、ローラー接触で付与した。付与量は糸に対し0.2%であった。

このようにして得たボビン巻のピッチ繊維をボビンから解舒（巻戻）しつつ、炉入口温度50℃、最高温度250℃の温度勾配を持つ酸素雰囲気ファン付き強制熱風循環の1段目の連続不融化炉に線状で連続的に導入した。温度を50℃から5℃/分で250℃迄昇温し、250℃で10分間保持した。

1段目の不融化終了後、炉入口温度250℃、最高温度300℃の空気雰囲気ファン付き強制熱風循環の2段目の連続不融化炉に線状で連続的に通して、第2段目の不融化を行った。

温度250℃から300℃までの昇温速度は10℃/分であり、300℃で5分間保持した。全不融化処理に要した時間は38分であり、この間、第1段目、第2段目の不融化炉の炉内雰囲気

3 4

特開昭62-191515 (10)

5回／分の割合で置換した。不融化時の風速は0.7m／秒、繊維束にかけた張力は1フィラメント当たり0.007gであった。

不融化中、ボビンからのピッチ繊維の解舒は円滑に行われた。

不融化終了後、合糸に用いたと同じ油剤をローラー接触によって付与した。

この不融化したピッチ繊維を不活性ガス雰囲気中で、1,500℃まで昇温し炭素繊維を得た。その炭素繊維の糸径は9.8μmであり、引張強度は2.6GPa、引張弾性率は270GPaであった。

又、この炭素繊維を不活性ガス雰囲気中2500℃まで昇温して得た黒鉛繊維は、糸径は9.7μm、引張強度は2.5GPa、引張弾性率は700GPaであった。

比較例1.

合糸を行わなかった他は、実施例1と同様に処理した。このようにして得たピッチ繊維は、不融化炉内で繊維束が切断し、長い繊維を得ることは

できなかった。

比較例2.

合糸時に油剤をつけなかった他は、実施例1と同様に処理した。この場合、連続不融化炉中で繊維束の切断が頻発し、長い繊維を得ることができなかった。

比較例3.

水エマルジョン系の油剤の乳化剤として非イオン系界面活性剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテルを減圧蒸留せず、そのまま使った他は実施例1と同様に処理した。この場合、不融化炉内で油剤が分解劣化して膠着し、繊維がボロボロになり繊維束が切断した。

比較例4.

第1段目の不融化を空気で行った以外は、実施例1と同じ条件で処理した。この場合には、第1段目の不融化炉内で激しく融着し、繊維束が切断した。以後の操作はできなかった。

実施例2.

第1段目の不融化をオゾンを5%含む空気雰囲気

35

気で温度60℃から150℃迄5℃／分で昇温して行った他は、実施例1と同様に処理した。この時の不活性ガス雰囲気中で1,500℃まで焼成して得た炭素繊維の糸径は9.8μmであり、引張強度は2.4GPa、引張弾性率は250GPaであった。

特許出願人 東亜燃料工業株式会社

代理人 弁理士 滝田 清 輝 (他1名)

36

37